

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329783

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30	N P U			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-122743

(22) 出願日 平成5年(1993)5月25日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 榎森 正嗣

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 松村 俊一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 船越 渉

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 溶融重合法により、色相の優れたポリカーボネートを製造する。

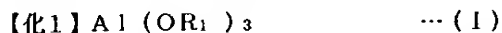
【構成】 本発明は、(A) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物、(B) 下記式(1)で表されるアルミニウム化合物

【化1】 $Al(OR_1)_3 \quad \dots (1)$

[式中、 R_1 は炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。] および (C) (i) 含窒素塩基性化合物、(ii) 含リン塩基性化合物ならびに (iii) ホウ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物よりなる触媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールポリカーボネートとを溶融重合することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物、(B) 下記式(I)で表されるアルミニウム化合物



〔式中、 R_1 は炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。〕および(C)(i) 含窒素塩基性化合物、(ii) 含リン塩基性化合物ならびに(iii) ホウ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物、よりなる触媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを溶融重合することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

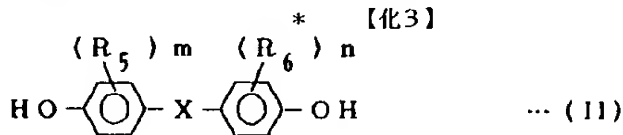
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関する。さらに詳しくは重合反応速度、色相、耐熱性等に優れたポリカーボネートの製造方法に関する。

【0002】

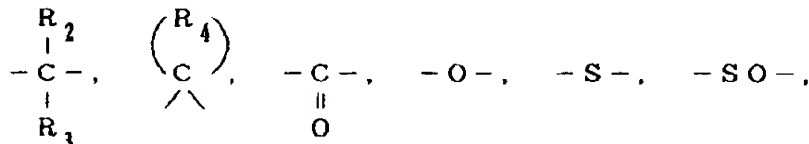
【従来の技術】ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面法)、あるいはビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートとを溶融状態でエステル交換反応(溶融法)させる方法などが知られている。

【0003】このような製造方法の内、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造する方法について説明すると、この方法は、触媒として、金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水素化物、水素化物あるいはアルコールなどを使用して減圧下に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを、例えば最終的に250～330℃に加熱して溶融しながらエステル交換反応させる方法である。



【0011】式中Xは、

【0012】



-SO₂-または直接結合

*【0004】この方法は、前述の界面法と比較してポリカーボネートを安価に製造できるという利点を有しているが、反面ポリマーが長時間高温にさらされるために色相が好ましくないという問題点があった。このような色相の改善を行うために各種触媒が提案されているが、界面法にて重合したポリカーボネートに劣り、いまだ充分ではない。

【0005】

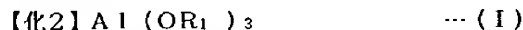
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、高活性の触媒を使用し溶融重合法により、色相の優れたポリカーボネートを製造することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するために、重合反応速度が速い系では、ポリマーの熱履歴が短く色相の良いポリカーボネートが製造できるとの観点から鋭意検討を重ねた結果、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物に特定のアルミニウム化合物を添加して溶融重合を行うことにより製造したポリカーボネートが重合反応速度が速く、色相にも優れることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は、(A) アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物、(B) 下記式(I)で表わされるアルミニウム化合物

【0008】



〔式中、 R_1 は炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。〕および(C)(i) 含窒素塩基性化合物、(ii) 含リン塩基性化合物ならびに(iii) ホウ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物、よりなる触媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを溶融重合することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法である。

【0009】本発明に使用しうる芳香族ジヒドロキシ化合物としては特に限定されないが、下記式(II)で示される化合物を挙げることができる。

【0010】

【化3】

※【化4】

※

である。

【0013】ここで、 R_2 、 R_3 は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~12の炭化水素基である。炭化水素基としては、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6~12の芳香族炭化水素基が好ましい。かかる脂肪族炭化水素基として、アルキル基、アルケニル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基等が例示される。また芳香族炭化水素基として置換もしくは非置換のフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0014】 R_4 は、炭素数4~20の2価の炭化水素基であり、アルキレン基、アルケニレン基等の脂肪族炭化水素基が挙げられ、ブチレン基、ペンチレン基等が例示される。

【0015】式中、 R_5 、 R_6 は同一または異なり、ハロゲン原子または炭素数1~12の1価の炭化水素基である。炭化水素基としては、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6~12の芳香族基を挙げることができる。脂肪族炭化水素基としてアルキル基、アルケニル基等が例示でき、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。また芳香族基として、置換もしくは非置換のフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0016】式中、 m 、 n は同一または異なり、0または1~4の整数を表す。

【0017】具体的には、以下に示す化合物を挙げることができる。ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-7-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブプロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド

類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシアリール類が挙げられる。

【0018】これらのうちでは特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独であるいは組合わせて用いることができる。

10 【0019】ジアリールカーボネートは、炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を有するカーボネートであれば特に限定されないが、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、 m -クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネートなどを挙げることができる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらジアリールカーボネートは、単独であるいは組合わせて用いることができる。上記のようなジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常1.0~1.30モル、好ましくは1.01~1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0020】本発明で使用するアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物としては、これらの水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、酢酸塩、水素化ホウ素塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、ビスフェノールとの塩等がある。

【0021】アルカリ金属化合物の具体的な例としては水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム、酢酸カリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム、酸速重酸カリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2リチウム塩、2カリウム塩、フェノールのナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩などを挙げることができる。

40 【0022】また、アルカリ土類金属化合物としては、具体的に、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどを挙げることができる。

【0023】これら化合物は単独で、あるいは組合わせて用いることができる。このようなアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物は、上記芳香族

5

ジヒドロキシ化合物1モルに対して $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0024】また、(B)アルミニウム化合物は下記式(I)

【0025】

【化5】 $A1(OR_1)_3 \dots (I)$

で表される化合物である。ここで、 R_1 は炭素数1~20までの1価の炭化水素基を表し、炭素数1~12の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数5~12の1価の脂環族炭化水素基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、プロベニル基等のアルキル基、アルケニル基等が挙げられ、脂環族炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられ、芳香族基としては、置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。

【0026】より具体的には以下に示す化合物を挙げることができる。トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ n -ブチロキシアルミニウム、トリ sec -ブチロキシアルミニウム、トリ $tert$ -ブチロキシアルミニウム、トリヘキシロキシアルミニウム、トリオクチロキシアルミニウム、トリシクロヘキシロキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、トリナフチロキシアルミニウム、トリス(クロロフェノキシ)アルミニウム、トリス(ジフェニロキシ)アルミニウムなどである。これらの化合物は単独で、あるいは組合わせて用いることができ上記芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0027】また本発明においては、上記化合物とともに(i)含窒素塩基性化合物、(ii)含リン塩基性化合物および(iii)ホウ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を用いる。

【0028】含窒素塩基性化合物としては、例えば高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素化合物、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド(フェニル- $CH_2(Me)_3NOH$)などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 R_2NH (式中、 R はメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 RNH_2 (式中、 R は上記と同じである)で示される一級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、あるいはアンモニア、テ

6

トラメチルアンモニウムボロハイドライド(Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド(Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート(Bu_4NBPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート(Me_4NBPh_4)などの塩基性塩などが用いられる。これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましい。

10 【0029】ホウ酸化合物としては、ホウ酸およびホウ酸エステルなどを挙げることができる。ホウ酸エステルとしては、一般式

【0030】

【化6】 $B(OR)_n(OH)_{3-n}$

(式中 R は、メチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、 n は1、2または3である)で示されるホウ酸エステルが用いられる。

20 【0031】このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが用いられる。

30 【0032】また、本発明においては助触媒として、含リン塩基性化合物を用いるが、このような化合物としては、例えばホスホニウム化合物が用いられる。具体的にはテトラフェニルホスホニウムヒドロキサイド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキサイド、テトラ(クロロフェニル)ホスホニウムヒドロキサイド、テトラ(ビフェニル)ホスホニウムヒドロキサイド、テトラトリルホスホニウムヒドロキサイド、他の置換アリール基を有するテトラアリールホスホニウムヒドロキサイド、テトラメチルホスホニウムヒドロキサイド、テトラエチルホスホニウムヒドロキサイド、テトラブチルホスホニウムヒドロキサイド、他の置換アルキル基を有するテトラアルキルホスホニウムヒドロキサイド等があげられる。

40 【0033】本発明において、触媒の仕込み方法は固形状でも液状でも問わないが、好ましくは溶液または懸濁液状である。溶液または懸濁液とする際の濃度は液体状態で取り扱える濃度であればよく、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。該溶液または懸濁液中に溶存する酸素濃度は100ppm以下が好ましく、さらに好ましくは50ppm以下、よりさらに好ましくは10ppm以下が好ましい。この範囲を越えると溶存酸素の影響により着色あるいは分岐成分が生成しやすい。

50 【0034】また本発明においては、重合開始前、重合途中、重合終了後のうち少なくとも1回以上溶融状態で各種の安定剤を加えることも好ましい。該安定剤としてはイオン含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体、フェノール系安定剤、チオエーテ

ル系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、エポキシ化合物、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0035】イオン含有酸性化合物および/または該酸性化合物から形成される誘導体としては、亜硫酸、硫酸、スルフィン酸系化合物、スルホン酸系化合物およびこれらの誘導体を挙げることができる。具体的に、硫酸誘導体としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、硫酸、ジプロピル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸、ジメチル亜硫酸、ジエチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸などを挙げることができる。

【0036】スルフィン酸系化合物としては、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸などを挙げることができる。スルホン酸系化合物およびこの誘導体としては、以下のような化合物を挙げることができる。すなわち、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸アンモニウムなどのスルホン酸アンモニウム塩を挙げることができる。

【0037】これらの化合物は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。これらのうち、[B] pKa値が3以下であるイオン含有酸性化合物および該酸性化合物から形成される誘導体として、スルホン酸系化合物およびこの誘導体が好ましく用いられ、特にベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが好ましく用いられる。

【0038】フェノール系安定剤としては、例えば、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)アロビオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アロビオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等があげられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0039】チオエーテル系安定剤としては、例えば、ジラウリル・チオジプロピオネート、ジステアリル・チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β

ーラウリル・チオプロピオネート)等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0040】また、リン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト等のアリールアルキルホスファイト; トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスファイト等のトリアルキルホスファイト; トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスファイト; トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト; トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート等のトリアルキルホスフェート; トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスフェート; トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェート等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0041】またヒンダードアミン系安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0042】本発明では、エポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物が用いられる。

【0043】このようなエポキシ化合物として、具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチ

ルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ブシフェノール-Aジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジベート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサンの、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサンの、3-メチル-5-ト-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-ト-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-ト-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどを挙げることができる。

【0044】サリチル酸系紫外線吸収剤としては、具体的には、フェニルサリシレート、p-ト-ブチルフェニルサリシレートが挙げられる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシルキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸などが挙げられる。

【0045】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-ト-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ト-ブチル-

5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-ト-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ト-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-ト-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などを挙げることができる。

【0046】シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどを挙げることができる。

【0047】これらの化合物は上記芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 10^{-8} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-2} モルの量で用いられる。

【0048】また本発明では上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを溶融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、末端封止剤として反応系に炭素数が10~40、好ましくは15~40のフェノール類を、芳香族系有機二水酸基化合物に対して0.05~10モル%、好ましくは0.5~7モル%、さらに好ましくは1~5モル%の量で存在させる。

【0049】上記のような炭素数が10~40のフェノール類として、以下のような化合物が用いられる。o-
30 m-ブチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-イソブチルフェノール、m-n-ニルフェノール、p-ト-ブチルフェノール、o-m-ベンチルフェノール、p-クミルフェノール、p-m-ベンチルフェノール、o-ナフチルフェノール、p-n-ベンチルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、2,6-ジ-ト-ブチルフェノール、2,4-ジ-ト-ブチルフェノール、3,5-ジ-ト-ブチルフェノール、2,6-ジクミルフェノール、3,5-ジクミルフェノール、2,2,2-トリメチル-4-
40 (ヒドロキシフェニル)クロマン等のモノヒドロキシクロマン誘導体などの1価のフェノールが用いられる。

【0050】このように上記のような使用量で組合わせた触媒は、重縮合反応を十分な速度で進行させ、高分子量のポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができて好ましい。

【0051】このような触媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの重縮合反応は、従来知られている重縮合反応条件と同様な条件下で行うことができる。

【0052】具体的には、第一段目の反応を80~25

0℃、好ましくは100～230℃、さらに好ましくは120～190℃の温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、減圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを反応させる。次いで反応系の真空度を高めながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下、好ましくは1mmHg以下の減圧下で、240～320℃で芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの重縮合反応を行なう。

【0053】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、バッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0054】上記のようにして得られる反応生成物であるポリカーボネートでは、通常、35℃中で測定した固有粘度（フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比40/60））が0.1～1.0、好ましくは0.2～0.8である。

【0055】本発明では上記のようにして得られるポリカーボネートに本発明の目的を損なわない範囲で通常の耐熱安定性、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加してもよい。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば重合反応速度が速く、結果として色相に優れたポリカーボネートを効率よく製造することができる。

【0057】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0058】本明細書において固有粘度はフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比40/60）にて測定を行なった。色相観察は重合したペレットの目視観察によって行なった。

【0059】

【実施例1～5、比較例1～4】表1および表2に記載した所定量のビスフェノールA、ジフェニルカーボネートおよび触媒を、攪拌装置および留出管を備えた300mlステンレス製フラスコに仕込み、脱気窒素置換を3回行なった後180℃にて溶解した。次にこの温度を保ったまま圧力を30mmHgまで下げて45分間、さらに15mmHgまで圧力を下げて30分間反応を進めた。この初期重合反応の間に留出したフェノール量から反応率を求め表1および表2に示した。次に45分間かけて290℃まで昇温し、最終的には290℃、1mmHg以下の圧力で表1および表2に示した時間後期重合反応を行なった。得られたポリカーボネートの固有粘度および色相観察結果を表1および表2に示した。

【0060】比較としてアルカリ金属化合物あるいはアルカリ土類金属化合物だけを触媒として用いた場合の結果を表1および表2に示すが、これより本発明の触媒系の活性が高く、色相の良好なポリマーを製造できることがわかる。

【0061】

【表1】

13

14

	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	比較例2
ビスフェノールA	68.48部	68.48部	68.48部	68.48部	68.48部
ジフェニルカーボネート	67.48部	67.48部	67.48部	67.48部	67.48部
触媒	ビスフェノールA	ビスフェノールA	カリウムボロハイ	カリウムボロハイ	カリウムボロハイ
(モル/ビスフェノールA	2ナトリウム塩	2ナトリウム塩	ドライド	ドライド	ドライド
1モル)	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}
	トリエトキシ		トリエトキシ	トリ-sec-ブ	
	アルミニウム		アルミニウム	チルアルミニウム	
	1.0×10^{-4}		1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	
	テトラメチルアンモニ		ほう酸	ほう酸	
	ウムヒドロキシサイド		1.5×10^{-5}	1.5×10^{-5}	
	2.5×10^{-4}				
初期重合反応反応率 (%)	77	67	86	83	67
後期重合反応時間 (分)	20	20	15	15	15
290 °C、圧力1atm以下					
固有粘度	0.558	0.501	0.684	0.701	0.482
色相観察	無色透明	微黄色	無色透明	無色透明	微黄色

	実施例4	比較例3	実施例5	比較例4
ビスフェノールA	136.96部	126.96部	68.48部	68.48部
ジフェニルカーボネート	141.38部	136.38部	67.48部	67.48部
触媒 (モル/ビスフェノールA 1モル)	ナトリウムボロハイ ドライド	ナトリウムボロハ イドライド	水酸化カルシウム	水酸化カルシウム
	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
	トリエトキシ		トリエトキシ	
	アルミニウム 1.0×10^{-4}		アルミニウム 1.0×10^{-4}	
	テトラフェニルホスホ ニウムヒドロキサイド 1.5×10^{-4}		テトラフェニルホスホ ニウムヒドロキサイド 1.5×10^{-4}	
初期重合反応率 (%)	81	67	86	77
後期重合反応時間 (分)	60	60	60	60
290 °C、圧力1atm以下				
固有粘度	0.626	0.498	0.566	0.346
色相観察	無色透明	微黄色	無色透明	無色透明

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 勝司

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

L9: Entry 1 of 1

File: JPAB

Nov 29, 1994

PUB-NO: JP406329783A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06329783 A

TITLE: PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

PUBN-DATE: November 29, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ENOMORI, MASATSUGU

MATSUMURA, SHUNICHI

FUNAKOSHI, WATARU

SASAKI, KATSUJI

INT-CL (IPC): C08G 64/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a polycarbonate having an excellent color tone through melt polymerization.

CONSTITUTION: An aromatic dihydroxy compound is melt-polymerized with a diaryl carbonate in the presence of a catalyst comprising (A) an alkali metal compound and/or an alkaline earth metal compound, (B) an aluminum compound represented by the formula $Al(OR_1)$, wherein R_1 is a 1-20C monovalent hydrocarbon group, and (C) at least one compound selected from basic nitrogen compounds, basic phosphorus compounds, and boric acid compounds.

L10: Entry 1 of 1

File: DWPI

Nov 29, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1995-048916

DERWENT-WEEK: 200236

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of aromatic polycarbonate - comprises melt polymerising aromatic dihydroxy cpd. and diaryl:carbonate

PRIORITY-DATA: 1993JP-0122743 (May 25, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06329783 A	November 29, 1994		009	C08G064/30
JP 3283629 B2	May 20, 2002		009	C08G064/30

INT-CL (IPC): C08G 64/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06329783A

BASIC-ABSTRACT:

Mfr. of aromatic polycarbonate comprises melt polymerising aromatic dihydroxy cpd. and diarylcarbonate in the presence of a catalyst comprising (A) alkali (or alkali-earth) metal cpd., (B) Al-cpd. of formula (I) and (C) at least one of (i) nitrogen-contg. basic cpd., (ii) P-contg. basic cpd. and (iii) boric acid cpd.. $Al(OR_1)_3$ (I) (R_1 is 1-20C monovalent hydrocarbon gp.).

ADVANTAGE - Method gives high reaction rate and provides polycarbonates with good colour phase.